

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-31587

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51)Int.Cl.\*

H 05 B 33/22  
33/10

識別記号

F I

H 05 B 33/22  
33/10

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-183660

(22)出願日 平成9年(1997)7月9日

(71)出願人 000201814

双葉電子工業株式会社  
千葉県茂原市大芝629

(72)発明者 宮内 寿男  
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

(72)発明者 福田 長男  
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

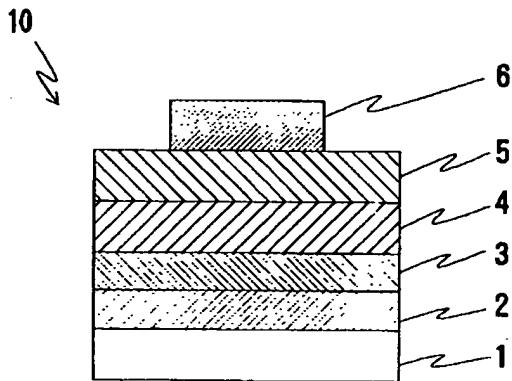
(74)代理人 弁理士 西村 敏光

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】実用的な高い輝度と十分な耐久性を有する有機EL素子を提供する。

【解決手段】この有機EL素子10は、ガラス製の基板1上に正孔注入電極2としてのITO(Indium Tin Oxide)が形成され、その上にはダイヤモンド状カーボン(Diamond Like Carbon、略してDLC)膜3が形成され、その上に正孔輸送層4としてTPDの層が形成され、その上に発光層5としてAlq<sub>3</sub>が形成され、その上に電子注入電極6としてAl:Li合金の層が形成されている。正孔注入電極2を陽極とし、電子注入電極6を陰極として直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動の連続駆動試験を行った。発光輝度・輝度半減期とともにDLC膜がある素子の方が内ものよりも良好な性能を示した。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層と前記正孔注入電極の間にダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記ダイヤモンド状カーボン膜がCVD法で形成されたダイヤモンド状カーボン膜であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記ダイヤモンド状カーボン膜にBがドープされている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記ダイヤモンド状カーボン膜にNがドープされている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記ダイヤモンド状カーボン膜の膜厚が25オングストロームから200オングストロームの範囲であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記正孔注入電極がITO膜である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記有機層と前記正孔注入電極の間に、炭化水素系ガスを原料としたCVD法によってダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項8】 前記ダイヤモンド状カーボン膜がCVD法で形成する際、Bをドープすることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項9】 前記ダイヤモンド状カーボン膜がCVD法で形成する際、Nをドープすることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項10】 前記ダイヤモンド状カーボン膜を膜厚が25オングストロームから200オングストロームの範囲となるように形成することを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子とも呼ぶ)に関する。特に本発明は、化学的に不安定な正孔注入電極に起因すると考えられる有機層の不具合を解消して、実用的な高い輝度と十分な耐久性を実現した有機EL素子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、電子注入電極と正孔注

2

入電極の間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟んだ構造を有し、前記薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・発光)を利用して表示を行う表示素子である。

【0003】前記有機EL素子の基本構成の一つを図3に示した。この有機EL素子は、ガラス製の基板100上の正孔注入電極101にITO(Indium Tin Oxide)、正孔輸送層102としてトリフェニルアミン誘導体(Diamine)、有機発光層103としてトリス(8-キノリライト)アルミニウム(III)(Alq<sub>3</sub>)、電子注入電極104としてマグネシウムと銀の合金を使用している。有機の各層の厚みは50nm程度である。各層の成膜は真空蒸着で行っている。この有機EL素子において、電子注入電極がマイナス、正孔注入電極をプラスとする10Vの直流電圧を加えると、1000cd/m<sup>2</sup>程度の緑色の発光が得られる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述した従来の有機EL素子によれば、十分な輝度が得られなかった。また、この有機EL素子は輝度半減寿命が短く、耐久性の面でも問題があった。

【0005】本発明は、実用的な高い輝度と十分な耐久性を有する有機EL素子と、このような有機EL素子を実現する有機EL素子用材料を提供すること目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層と前記正孔注入電極の間にダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴としている。

【0007】請求項2に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記ダイヤモンド状カーボン膜がCVD法で形成されたダイヤモンド状カーボン膜であることを特徴としている。

【0008】請求項3に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記ダイヤモンド状カーボン膜にBがドープされていることを特徴としている。

【0009】請求項4に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記ダイヤモンド状カーボン膜にNがドープされていることを特徴としている。

【0010】請求項5に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記ダイヤモンド状カーボン膜の膜厚が25オングストロームから200オングスト

ロームの範囲であることを特徴としている。

【0011】請求項6に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔注入電極がITO膜であることを特徴としている。

【0012】請求項7に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記有機層と前記正孔注入電極の間に、炭化水素系ガスを原料としたCVD法によってダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴とする。

【0013】請求項8に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記ダイヤモンド状カーボン膜をCVD法で形成する際、Bをドープすることを特徴としている。

【0014】請求項9に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記ダイヤモンド状カーボン膜をCVD法で形成する際、Nをドープすることを特徴としている。

【0015】請求項10に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記ダイヤモンド状カーボン膜を膜厚が25オングストロームから200オングストロームの範囲となるように形成することを特徴とする。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】前述した従来の有機ELにおいて、十分な輝度と耐久性得られなかった原因について、本発明者等は次のように考察した。即ち、前記有機EL素子においては正孔注入電極としてITOを使用していたが、このITOは表面が化学的に不安定で酸素を放出しやすい。このため、正孔輸送層等の有機層に接しているITOの表面において化学反応が生じ、有機層の機能に支障が生じるのではないかと考えられる。

【0017】ITOにそのような問題があるとすれば、正孔注入電極としてITOの代わりに金属薄膜等を使用することも考えられる。しかしながら、前記有機ELでは発光層からの光を正孔注入電極とガラス製の基板を通して観察する構造であるため、正孔注入電極は透明である必要がある。金属膜は一般に有色なので、有機EL素子に使用すると観察される発光色の色彩が変わってしまう、好ましくない。

【0018】そこで、本発明者等は、正孔注入電極としてはITOを用い、これと有機層との間に遮断膜を設けて有機層の機能に支障が生じるのを防止する着想を得た。このような遮断膜としては、化学的に安定している等変化に強く、製造しやすく、そして発光の障害になら

ないものが好ましい。

【0019】本願発明者等は、このような条件を満足する遮断膜とその製法について鋭意研究した。その結果、ダイヤモンド状カーボン膜が最も適しているとの認識を得たのである。

【0020】本発明の実施の形態に係る有機EL素子10を図1に示す。本例の有機EL素子10は、電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層と前記正孔注入電極の間にダイヤモンド状カーボン膜を形成したことを特徴とするものである。

【0021】この有機EL素子10においては、ガラス製の基板1上に正孔注入電極2としてのITO(Indium Tin Oxide)が形成されている。正孔注入電極2の上には、ダイヤモンド状カーボン(Diamond Like Carbon、略してDLC)膜3が形成され、その上に正孔輸送層4としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル4,4'-ジアミン(TPD)の層が形成されている。正孔輸送層4の上には発光層5としてトリス(8-キノリライト)アルミニウム(III)(Alq<sub>3</sub>)が形成されている。発光層5の上には、電子注入電極6としてAl:Li合金の層が形成されている。

【0022】DLC膜の成膜方法は、熱フィラメントCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、燃焼炎法、RFや直流の放電あるいは有磁場のプラズマCVD法等がある。

【0023】CVDは、Chemical Vapor Depositionの略であり、目的とする膜材料を構成する成分元素を含む気体を原料として反応室に供給し、気相中の反応あるいは基板表面での化学反応により目的とした材料を膜として堆積させる方法である。反応室への原料の供給は、ガス状化合物の場合にはそのまま行い、蒸気圧の比較的高い液体や固定状化合物の場合は気化させて行う。

【0024】前述したように、CVD法には多くの種類があるが、これらは使用する原料の種類、反応過程の雰囲気圧、反応促進手段等に応じて選択される。

【0025】例えば、原料について述べれば、熱フィラメントCVD法の場合、CH<sub>3</sub>OH、(CH<sub>3</sub>)CO、ベンゼン、トルエン等、CH基を持つ有機溶媒が用いられる。また、マイクロ波プラズマCVD法の場合、CO<sub>2</sub>、メタン等を大量のH<sub>2</sub>で希釈して用いるのが一般的である。

【0026】図2は、熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド状カーボン膜(DLC膜)の生成装置の一構成例を示す概略図である。真空槽11の内部には、カソード12、アノード13、DLC膜が形成される基板14(本例では正孔注入電極2が形成された基板1)が配置されている。真空槽11の内部にはガス導入口15を介して原料のガスが導入される。16は開閉可能な排気

口である。

【0027】前記生成装置において、カソード12とアノード13の間に電圧を印加する。抵抗加熱によって十分に昇温したカソード12からアノード13に向かって熱電子が放出される。真空槽11中に作動ガスとして導入されている炭化水素系ガスの一部が、カソード12から放出された熱電子によってイオン化されてプラズマ状態を形成する。イオン化された炭化水素分子は基板14に印加された電圧によって基板14の方向に加速される。基板14に到達して衝突した前記イオンは、基板14上に物理的蒸着膜を形成する。

#### 【0028】

【実施例】前述した本例の有機EL素子10の製造の実施例を図1及び表1を参照して具体的に説明する。

##### (1) 第1実施例

基板1の表面に厚さ0.1μmでITOを被着し、正孔注入電極2を形成する。この基板1を洗浄した後、正孔注入電極2の上にDLC膜3を形成する。形成方法は前述したCVD法である。DLC膜3を、25オングストローム、50オングストローム、100オングストローム、200オングストロームの各膜厚とした4種類の基板を作成する。また、比較のために、ITOの正孔注入電極2のみで、DLC膜3のない基板1も用意する。これらの基板1を用いて有機EL素子を作成し、その性能\*

10

\*を比較する。

【0029】前記基板1を抵抗加熱真空蒸着装置内にセットし、 $5 \times 10^{-4}$ Pa以下の真空中まで減圧した後、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル4,4'-ジアミン(TPD)を約3オングストローム/sの蒸着速度で約400オングストローム蒸着し、正孔輸送層4を形成する。

【0030】続いて、トリス(8-キノリライト)アルミニウム(III)(Alq<sub>3</sub>)を約3オングストローム/sの蒸着速度で約500オングストローム蒸着し、発光層5を形成する。

【0031】一度真空中を解除し、薄膜パターンのマスクを交換した後、再び装置内にセットし、 $5 \times 10^{-4}$ Pa以下の真空中でAl:Li合金を抵抗加熱蒸着により約1500オングストローム蒸着し、電子注入電極6を形成した。

【0032】以上のようにして得られた4種類の本実施例の有機EL素子と、DLC膜のない比較例の有機EL素子において、正孔注入電極2の側を陽極とし、電子注入電極6の側を陰極として直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動の連続駆動試験を行った。各素子の発光輝度と、輝度半減期を表1に示す。

#### 【0033】

【表1】

ダイヤモンドライカーボン膜厚(Å)	発光輝度(10mA/cm <sup>2</sup> 時) (cd/m <sup>2</sup> )	10mA/cm <sup>2</sup> 連続駆動試験 輝度半減期(h)
25	262	75
50	265	400
100	267	360
200	263	350
0(従来例)	212	17

【0034】表1から分かるように、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動における各素子の発光輝度は、従来例(DLC膜がないもの)に比べ、DLC膜を有する有機EL素子は約25%前後高い値を示した。

【0035】表1から分かるように、10mA/cm<sup>2</sup>連続駆動試験における各素子の輝度半減期は、従来例(DLC膜がないもの)に比べ、DLC膜を有する有機EL素子は約4倍から24倍の長さを示した。

【0036】このようにDLC膜を有する本実施例の有機EL素子は、輝度と寿命の点で従来よりも高い性能を示した。これは、表面が化学的に不安定なITOの正孔注入電極2と、それに隣接する有機層である正孔輸送層4との間に、化学的に安定で変化しにくいDLC膜3を遮蔽膜として設けたため、正孔輸送層4等の有機層の機能が正孔注入電極2のITOによって阻害されることがなくなったためと考えられる。

#### 【0037】(2) 第2実施例

前記DLC膜の電気抵抗を制御するため、DLC膜をC

※VD法によって形成する際、DLC膜にB(ボロン)をドープする。これ以外は前述した第1実施例と同様の方法で有機EL素子を作製した。本実施例の有機EL素子によれば、DLC膜の導電性が高まり、駆動電圧が低くなるので、素子内の発熱が減少して寿命がさらに向上し、輝度半減期が大幅に改善された。

#### 【0038】(3) 第3実施例

40 前記DLC膜の電気抵抗を制御するため、DLC膜をCVD法によって形成する際、DLC膜にN(窒素)をドープする。これ以外は前述した第1実施例と同様の方法で有機EL素子を作製した。本実施例の有機EL素子によれば、DLC膜の導電性が高まり、駆動電圧が低くなるので、素子内の発熱が減少して寿命がさらに向上し、輝度半減期が大幅に改善された。

#### 【0039】

【発明の効果】電子注入電極と正孔注入電極の間に有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機層と正孔注入電極の間にダイヤモンド状カーボ

7

8

ン膜を形成した本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、高い発光輝度が得られ、また連続駆動時における輝度劣化を抑えることができた。これによって、有機EL素子のディスプレイとしての実用化が促進される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例である有機EL素子の構造を示す断面図である。

【図2】CVD法によるダイヤモンド状カーボン膜(DLC膜)の生成装置の一構成例を示す概略図である。

【図3】従来の有機EL素子の構造を示す断面図である。

## 【符号の説明】

2 正孔注入電極

3 ダイヤモンド状カーボン膜

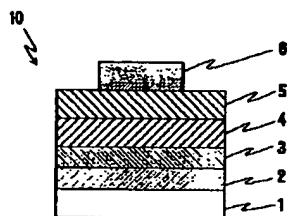
4 有機層としての正孔輸送層

6 電子注入電極

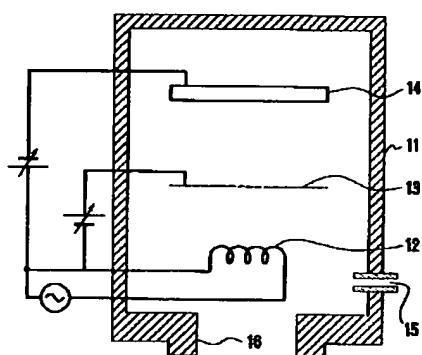
10 有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)

10

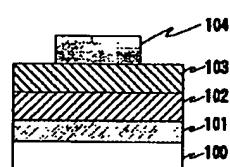
【図1】



【図2】



【図3】



COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic electroluminescent element for display - has diamond like carbon film formed between anode and TPD hole transportation organic layer

PATENT-ASSIGNEE: FUTABA DENSHI KOGYO KK[FUTK]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0183660 (July 9, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11031587 A	February 2, 1999	N/A	005	H05B 033/22

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11031587A	N/A	1997JP-0183660	July 9, 1997

INT-CL (IPC): H05B033/10, H05B033/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11031587A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An indium tin oxide anode (2), a diamond like carbon film (DLC) (3), a TPD hole transportation organic layer (4), a Alq<sub>3</sub> light emission layer (5) and an Al:Li alloy cathode (6) are formed on glass substrate, sequentially. The carbon film is formed by CVD. A DC voltage is applied between cathode and anode and performs continuous activation test by driving a constant current of 10 mA/cm<sup>2</sup>.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for organic electroluminescent element manufacture method.

USE - Used as display element.

ADVANTAGE - Has high brightness, thereby improving endurance. Brightness deterioration due to continuous actuation, is restrained.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the sectional drawing of organic electroluminescence element. (2) Indium tin oxide anode; (3) Diamond like carbon film(DLC); (4) Hole transformation organic layer; (5) Light emission layer; (6) Cathode.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT DISPLAY DIAMOND CARBON FILM

FORMING ANODE HOLE TRANSPORT ORGANIC LAYER

DERWENT-CLASS: L03 U14

CPI-CODES: L03-C04;

EPI-CODES: U14-J02;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1669U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-051707

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-130944